

市政废水回用中超滤膜系统污染物剖析研究

万国晖, 杨永强, 卢 姝, 杨宇斐, 刘 冰, 孙 静

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院环保所, 北京 100013)

摘要:在对达标外排市政废水水质分析的基础上, 运用 SEM、能谱、FTIR 等分析手段对被污染超滤膜面的无机污染物、有机污染物和微生物进行了剖析, 结果表明: 超滤膜面存在复合污染, 其中无机污染主要为 Ca、Mg、Si 和 Fe 形成的胶体和垢, 有机污染物主要为聚丙烯酸类聚合物和磺胺类化合物, 且有微生物污染。同时超滤膜的清洗液分析结果也表明, 超滤膜污染主要为有机和无机污染, 其中碱洗能有效去除较多有机物及部分两性 Si 胶体等, 酸洗能有效去除有结垢倾向的 Ca、Mg、Mn、Fe 及部分两性硅铝胶体。

关键词: 市政废水回用; 超滤膜; 膜污染; 剖析

中图分类号: TQ116.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0084-03

Analysis on foulings of UF membrane in municipal wastewater reuse field

WAN Guo-hui¹, YANG Yong-qiang, LU Shu, YANG Yu-fei, LIU Bing, SUN Jing

(Environmental Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: On the basis of the general analysis of feed municipal wastewater, the characteristic foulings including organic fouling, inorganic fouling and biofouling on UF membrane are identified and analyzed by SEM, EDS, FTIR and etc. The results show that there are mixed fouling on UF membrane surface. The inorganic fouling on the UF membrane surface are mainly the scale and colloid consisting of Ca, Mg, Si and Fe. The organic fouling are acrylic polymer and sulfonamides. There are also some biofouling on UF membrane. The studies also explore that the scaled and colloidal fouling which include Ca, Mg, Mn and Fe can be effectively washed with acidic solutions. Organic fouling can be washed with basic solution. It is also noted that amphoteric colloid containing Si and Al can be washed with either acidic or basic solutions.

Key words: municipal wastewater reuse; UF membrane; membrane fouling; analysis

近年来膜技术在废水处理回用过程中得到广泛的应用, 然而由于膜技术在废水回用过程中不可避免地产生污染, 使膜污染成为制约膜技术发展的瓶颈之一^[1-4]。膜污染是指与膜接触的料液中微粒、胶体粒子或溶质大分子与膜发生物理、化学作用或因浓差极化使某些溶质在膜表面浓度超过其溶解度及机械作用而引起的在膜面或膜孔内吸附、沉积等造成膜孔径变小或堵塞, 使膜通量与分离特性明显下降的可逆或不可逆变化现象^[4-6]。膜污染物类型和污染程度的评价则是控制膜污染、维持膜性能的前提, 也是膜装置污染防控的依据。

笔者主要从废水水质入手, 结合 SEM、能谱和 FTIR 等多种仪器分析手段对市政废水回用过程中的主要膜污染进行系统剖析, 以期对工业膜装置的运行、维护及污染防控提供数据和参考。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

氢氧化钠, 化学纯; 盐酸, 化学纯; 超滤膜材质为 PVDF, 平均孔径为 0.01 μm , 陶氏化学生产; 污染膜为某市政达标外排污水经预处理—超滤—反渗透工

艺运行 30 d 的超滤膜。XL-30 型场发射环境 SEM, 美国 FEI 公司生产; EDAX-Apollo XV 型能谱分析仪(EDS), 美国 EDAX 公司生产; Nicolet380 型 FTIR 仪, 美国 ThermoFisher 公司生产; 3100 型 TOC 仪, 美国耶拿公司; DR5000 型紫外分光光度计, 美国哈希公司生产; AA240FS 型原子吸收仪, 美国瓦里安公司生产; 马尔文 Hydro 2000 Mu 激光粒度分析仪, 英国马尔文公司生产。

1.2 分析方法

按照 HJ/T 84—2001《水质 无机阴离子的测定 离子色谱法》测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等离子的浓度; 按照 HJ/T 49—1999《水质硼的测定 姜黄素法》测定硼的浓度; 按照 GB/T 12148—2006《锅炉用水和冷却水分析方法 全硅的测定 低含量硅氢氟酸转化法》测定硅的浓度; 按照 GB/T 12154—2008《锅炉用水和冷却水分析方法 全铝的测定》测定铝的浓度; 废水中污染物的粒径分布采用马尔文 Hydro 2000 Mu 激光粒度分析仪进行分析; 废水其他水质指标参照《水和废水监测分析方法(第四版)》^[7]; 利用原子吸收仪分析了废水中镉、铁、锰和锌的浓度^[7]。按照 HJ 501—2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧

化-非分散红外吸收法》TOC 分析仪测定废水水质和被污染超滤膜清洗液中的总有机碳的浓度;被污染超滤膜经低温真空干燥(45℃, -0.02 MPa)处理 48 h,并对待观测面进行喷金处理,采用 SEM 观察被污染反渗透膜面污染物形态;采用能谱分析仪测定膜面污染物的元素组成;采用 FTIR 对被污染超滤膜清洗液中提取的特征有机污染物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 达标外排市政废水水质分析

在膜技术处理回用废水过程中,分析膜污染的成因一般需从两方面入手:首先需要对废水的特点进行总体把握;其次是对膜面特征污染物进行系统剖析。进膜废水水质特点的分析对于膜污染的分析意义重大,该废水是造成膜污染的源头。此外,进膜废水水质特点的分析对于选择合适的预处理工艺,分离膜产品类型和特点,以及膜系统的操作条件有着重要的指导意义,同时也是减少膜污染,保证膜系统长周期稳定运行的根据和基础,通过对产生污染的关键指标进行深入分析,指导膜系统污染的预防和控制。某市政达标外排水质分析结果如表 1 所示。

表 1 市政废水水质分析结果

水质指标	数据
理化指标	
pH	7.61
电导(25℃)/(μs·cm ⁻¹)	2830
悬浮物/(mg·L ⁻¹)	18
浊度/(NTU)	2.7
有机综合指标	
COD/(mg·L ⁻¹)	118
BOD/(mg·L ⁻¹)	8.4
TOC/(mg·L ⁻¹)	34.4
TN/(mg·L ⁻¹)	87.9
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	70.4
总磷/(mg·L ⁻¹)	9.7
无机易成垢或胶体元素指标	
溶硅/(mg·L ⁻¹)	18.5
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	31.3
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	99.6
F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	<1.0
硼/(mg·L ⁻¹)	0.69
钡/(mg·L ⁻¹)	<0.5
锶/(mg·L ⁻¹)	0.82
铁/(mg·L ⁻¹)	0.17

由于市政污水处理厂来水中含有 60% ~ 70% 的化工污水,水质较差,由表 1 可以看出,市政达标外排废水具有如下特点:悬浮物质量浓度高,有恶臭

味,COD 较高,且水体 N 和 P 水平较高,有生物污染加剧倾向。从长期水质跟踪的结果发现水质常伴有冲击,其主要表现为悬浮物质量浓度突然升高,最高达 582 mg/L,且带有 COD 和 NH₃-N 数值的波动。其余水质指标中,电导和硬度较为稳定,碱度略有波动,总体看结垢趋势明显。针对该水质的悬浮物冲击较高的倾向,对水质中的悬浮物进行了粒径分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,该废水中的悬浮物粒径分布为 20 ~ 50 μm,最小粒径为 0.5 μm,最大粒径为 632 μm。

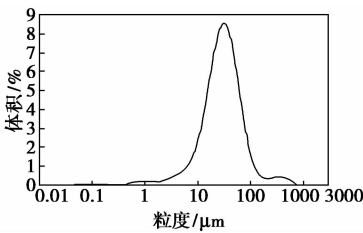


图 1 冲击水样的粒径及分布

2.2 污染超滤膜面电镜能谱分析

当超滤膜通量衰减 90% 时,对膜面污染层进行了电镜形貌和能谱分析,图 2 为不同扫描区域的电镜形貌。从图 2 可知,超滤膜面覆盖一层污染物,且含有多种微生物形态,对左上角 SEM 图片污染物区域进行面扫描,污染超滤膜面能谱分析结果如表 2 所示。由表 2 可知,该污染物层无机元素主要为 Si、Ca 和少量的 Fe、Al 元素,其次还含有相对较高的

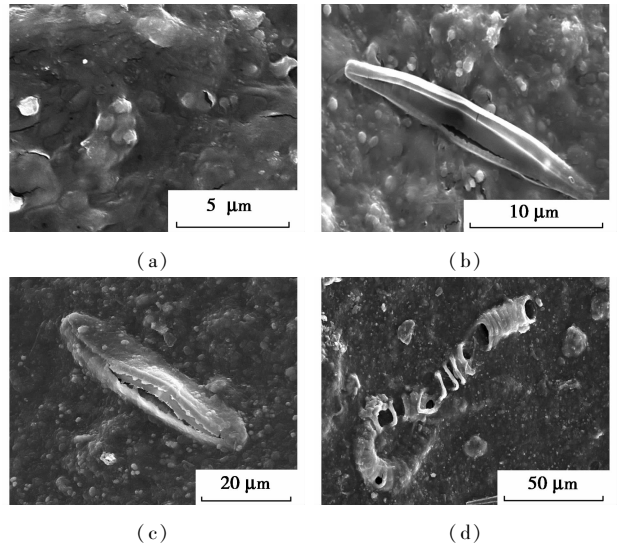


图 2 污染的超滤膜面污染 SEM 照片

表 2 污染超滤膜面能谱分析结果

元素	C	O	Si	N	P
质量分数/%	23.03	17.48	21.79	3.91	2.97
元素	Ca	Mg	Fe	Al	
质量分数/%	2.96	0.34	0.66	0.22	

C、O、N、P,此结果说明该超滤膜污染主要表现为较高浓度的有机污染,N、P 元素的大量存在为微生物的快速滋生提供了重要的营养成分。

2.3 超滤膜清洗液分析结果

分别采用 pH 为 1 的盐酸和 pH 为 13 的氢氧化钠溶液对污染严重的超滤膜进行浸泡和微孔曝气清洗(清洗时间为 2 h),被污染超滤膜面清洗液的分析结果如表 3 所示。

表 3 超滤清洗液水质分析

	碱洗液	酸洗液
pH	12.94	1.11
COD/(mg·L ⁻¹)	855	—
TOC/(mg·L ⁻¹)	351	13.91
石油类/(mg·L ⁻¹)	0.746	—
总油/(mg·L ⁻¹)	2.639	—
溶硅(以 SiO ₂ 计)/(mg·L ⁻¹)	8.53	11.51
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	<0.2	31.7
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	<0.3	115.5
锶/(mg·L ⁻¹)	—	0.81
铁/(mg·L ⁻¹)	—	4.36
锰/(mg·L ⁻¹)	<0.05	0.09
锌/(mg·L ⁻¹)	<0.05	0.38
铝/(mg·L ⁻¹)	2.28	2.20
硼/(mg·L ⁻¹)	1.69	0.56

由表 3 可见,碱洗液中 TOC 和油质量浓度较高,说明碱洗能有效去除较多的有机物及部分两性的 Si、Al、B 等胶体;酸洗能有效去除大量有结垢倾向的 Ca、Mg、Mn、Fe 及部分两性的 Si、Al、Zn、B 等胶体。结果表明,被污染的超滤膜通量衰减主要是由于无机污染和有机物污染引起的,该结果可为污染超滤膜清洗方案的选择提供依据。

2.4 超滤膜有机污染剖析

针对废水水质分析结果(如表 1 所示)和 UF 膜电镜和能谱分析结果(如图 2 和表 2 所示),该膜系统有明显有机污染,因此采用 FTIR 对超滤膜的碱洗水进行了有机污染剖析,前处理步骤为:取 1.5 L 超滤膜碱洗水,加酸酸化至 pH < 2,加入约 20 g NaCl,再加入 20 mL 优级纯的二氯甲烷,充分震荡 2 min,并经常开启活塞排气,静置分层后,将下层萃取液收集,旋转蒸发浓缩后用 1~2 mL 二氯甲烷溶解转移至称量瓶中,至红外灯下 80℃ 烘烤至干。取适量加入光谱纯的溴化钾研磨均匀后压片处理进行红外光谱测定,得到红外谱图如图 3 所示。由图 3 可知,3 421 cm⁻¹ 为羧基 OH 氢键伸缩振动,2 925 cm⁻¹ 为亚甲基不对称伸缩振动,2 824 cm⁻¹ 为亚甲基对称伸缩振动,1 713 cm⁻¹ 为羧基 C=O 伸

缩振动,1 457 cm⁻¹ 为甲基亚甲基弯曲振动,1 249 cm⁻¹ 为 C=O 伸缩振动,主要含有 C—H、CH₂、CH₃、C=O。通过谱库检索和对照表明,该废水中主要含有磺胺类抗生素和聚丙烯酸类聚合物。该结果与其水质来源为制药废水有关,而聚丙烯酸类聚合物则是较多水处理剂的主要成分。

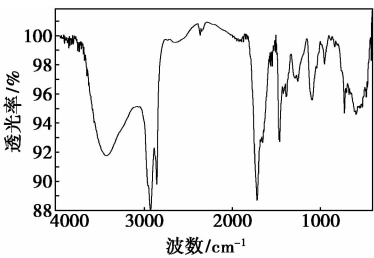


图 3 被污染超滤膜碱洗水提取物红外图谱

3 结论

- (1)超滤膜污染主要含有机污染和微生物污染,并夹杂少许 Ca、Mg、Si 等无机污染。
- (2)采用 SEM 和能谱分析对被污染超滤膜面进行形态表征和元素分析,分析结果表明,超滤膜面的主要无机污染物为 Ca、Mg、Si、Al 和 Fe 等胶体,且含有有机污染和微生物污染。
- (3)被污染超滤膜的酸洗液中含有较高质量浓度的 Ca、Mg、Si,碱洗液中有有机物质量浓度较高。
- (4)被污染超滤膜的碱洗液的 FTIR 结果表明含有磺胺类抗生素和聚丙烯酸类聚合物。

致谢:本研究得到了中国石油化工股份有限公司项目资金的支持,谨表谢意。

参考文献

[1] 王晓琳.膜的污染和劣化及其防治对策[J].工业水处理,2001,21(9):1-5.

[2] 章宏梓,高从锴.膜的极化和污染现象[J].水处理技术,2006,32(4):1-4.

[3] 蔺爱国,刘培勇,刘刚,等.膜分离技术在油田含污水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2006,26(1):5-8.

[4] 王建龙,彭永臻,王淑莹.膜污染成因及控制对策研究新进展[J].环境科学与技术,2007,30(6):101-106.

[5] Hilal N,Ogunbiyi O O,Miles N J,et al. Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review [J]. Sep Sci Technol,2005,40:1957-2005.

[6] Goosen M F A,Sablani S S,Al-Hinai H,et al. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review [J]. Sep Sci Technol,2261-2297.

[7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法.第四版(增补版).北京:中国环境科学出版社,2002. ■